

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-166093

(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int.CI. C09D 5/00
C09D 5/02
C09D109/06
C09D125/10
C09D133/06
C09D175/04

(21)Application number : 05-343435

(71)Applicant : ASAHI CORP

(22)Date of filing : 16.12.1993

(72)Inventor : KUBO KOICHI

(54) CHIPPING -RESISTANT AQUEOUS -EMULSION PAINT FOR AUTOMOBILE

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a coating film having satisfactory chipping resistance and improved vibration-damping performance by using a combination of two or three specific resins.

CONSTITUTION: A polyurethane resin (A) which is any of a polyester, polyether, or polyolefin type is blended with an acrylic resin (B) obtained by emulsion-polymerizing a monomer such as an acrylic ester optionally with other copolymerizable ingredient and/or a styrene/butadiene copolymer resin (C) obtained by emulsion-polymerizing styrene and butadiene optionally with other monomer, in an (A):(B+C) ratio of 1:(1-5) by weight. According to need, 50-300 pts.wt. filler (D) which has an average particle diameter of 1-20 μ m (and 0.5-20wt.% of which is accounted for by fine hollow particles having an average particle diameter of 40-70 μ m) is added to 100 pts.wt. the resin blend on a solid basis along with a dispersant, a wetting agent, a thickener, etc. The resulting mixture is kneaded to disperse the filler. This dispersion is defoamed by adding a defoamant and then filtered.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-166093

(43)公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 5/00	P S D			
5/02	P P U			
109/06	P G U			
125/10	P F B			
133/06	P G E			

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-343435

(22)出願日 平成5年(1993)12月16日

(71)出願人 000004433

株式会社アサヒコーポレーション
東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 久保 攻一
東京都中央区京橋1丁目10番1号 株式会
社アサヒコーポレーション内
(74)代理人 弁理士 小島 隆司

(54)【発明の名称】 水性エマルジョン型の自動車用耐チッピング塗料

(57)【要約】

【構成】 樹脂成分として、ポリウレタン系樹脂とアクリル系樹脂及び/又はスチレン-ブタジエン系共重合樹脂とを併用したことを特徴とする水性エマルジョン型の自動車用耐チッピング塗料。この場合、ポリウレタン系樹脂とアクリル系樹脂及び/又はスチレン-ブタジエン共重合樹脂とを重量比として1:1~5の割合で併用することが有効である。また、充填剤を樹脂成分100重量部に対し50~300重量部配合すると共に、この充填剤の0.5~20重量%を中空微粒子とすることができます。

【効果】 本発明の水性エマルジョン型の自動車用耐チッピング塗料によれば、耐チッピング性が良好で制振性能の良好な塗膜を形成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂成分として、ポリウレタン系樹脂とアクリル系樹脂及び／又はスチレンーブタジエン系共重合樹脂とを併用したことを特徴とする水性エマルジョン型の自動車用耐チッピング塗料。

【請求項2】ポリウレタン系樹脂とアクリル系樹脂及び／又はスチレンーブタジエン共重合樹脂とを重量比として1：1～5の割合で併用した請求項1記載の水性エマルジョン型の自動車用耐チッピング塗料。

【請求項3】充填剤を樹脂成分100重量部に対し50～300重量部配合すると共に、この充填剤の0.5～20重量%を中空微粒子とした請求項1記載の水性エマルジョン型の自動車用耐チッピング塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車のタイヤハウス、床裏、フロントエプロンなどに塗布され、飛石による車両の損傷を防ぐための水性エマルジョン型の自動車用耐チッピング塗料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、自動車のアンダーコート用塗料としては、ポリ塩化ビニル系プラスチゾルが広く用いられているが、自動車を廃車にして鋼板の再生を行う場合、塗膜を焼却により除去する場合が多い。しかし、ポリ塩化ビニルは、焼却時に塩化水素を発生するので、環境面で問題がある。

【0003】このため、環境面からポリ塩化ビニル系プラスチゾルに代わる塗料が要望され、これに沿う塗料として水を分散媒とした自動車用耐チッピング塗料が注目されている。

【0004】しかしながら、このようなアンダーコート用塗料としては、自動車のタイヤハウス、床裏、フロントエプロンなどに対し、小石や砂利などで発生する傷、いわゆるチッピング現象を防止し、耐チッピング性を確保することや制振性能が要望されているが、従来の自動車用耐チッピング塗料は、制振性について十分考慮されておらず、このため自動車のアンダーコート用塗料として優れた耐チッピング性と制振性能を有する自動車用耐チッピング塗料の開発が望まれている。

【0005】また、自動車用耐チッピング塗料は、塩化ビニル系プラスチゾルに比べて充填剤が同量である場合、塗膜比重が高くなり、最近の車両重量軽減の要望と逆行するという問題がある。

【0006】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、良好な耐チッピング性を有すると共に、制振性能の良好な塗膜を与える水性エマルジョン型の自動車用耐チッピング塗料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、自動車用

耐チッピング塗料の塗膜を形成する樹脂成分として、ポリウレタン系樹脂とアクリル系樹脂及び／又はスチレンーブタジエン系共重合樹脂とを併用することが有効であることを知見した。

【0008】即ち、本発明者らが自動車用耐チッピング塗料の樹脂成分について種々検討を行った結果、ポリウレタン系樹脂が良好な耐チッピング性能を与えることを知見したが、ポリウレタン系樹脂はコストが高く、自動車のアンダーコート用塗料としては、従来のポリ塩化ビニル系プラスチゾルに変わるものとして実用性に劣るものである。

【0009】一方、アクリル系樹脂やスチレンーブタジエン系共重合樹脂は、後述する実施例の記載からも明らかなように、耐チッピング性が著しく低く、これらの樹脂も実用性に劣る。

【0010】ところが、ポリウレタン系樹脂とアクリル系樹脂又はスチレンーブタジエン系共重合樹脂とを併用した場合、特に後者の樹脂の割合をポリウレタン系樹脂より多くしても、これら樹脂の併用で相乗的な効果を發揮し、優れた耐チッピング性を与えることができるることを知見した。

【0011】更に、ポリウレタン系樹脂とアクリル系樹脂又はスチレンーブタジエン共重合樹脂とを併用することにより、ポリ塩化ビニル系プラスチゾルに比べて制振性能が改良され、耐チッピング性に加えてタイヤハウス等の石跳ね騒音防止のための制振性能を与えることができるを見い出した。

【0012】また、このようにポリウレタン系樹脂とアクリル系樹脂又はスチレンーブタジエン共重合樹脂とを併用した自動車用耐チッピング塗料に、これら樹脂成分100部（重量部、以下同じ）に対して充填剤を50～300部配合すると共に、この際、この充填剤の0.5～20%（重量%、以下同じ）をガラスバルーン等の中空微粒子とした場合、乾燥時の塗膜の膨れ発生を顕著に防止し、この点からもチッピング現象を軽減し得る上、耐チッピング性をより確実に与えるために厚く塗装した場合でも、塗膜比重を軽減できることを見い出し、本発明をなすに至ったものである。

【0013】従って、本発明は、樹脂成分として、ポリウレタン系樹脂とアクリル系樹脂及び／又はスチレンーブタジエン系共重合樹脂とを併用したことを特徴とする水性エマルジョン型の自動車用耐チッピング塗料、及びポリウレタン系樹脂とアクリル系樹脂及び／又はスチレンーブタジエン共重合樹脂とを重量比として1：1～5の割合で併用した上記水性エマルジョン型の自動車用耐チッピング塗料、並びにこれらの塗料に充填剤を樹脂成分100部に対し50～300部配合すると共に、この充填剤の0.5～20重量%を中空微粒子とした水性エマルジョン型の自動車用耐チッピング塗料を提供する。

【0014】以下、本発明について更に詳しく説明する

と、本発明の水性エマルジョン型の自動車用耐チッピング塗料は、上述したように樹脂成分としてポリウレタン系樹脂とアクリル系樹脂及び／又はスチレンーブタジエン系共重合樹脂とを併用したものである。

【0015】ここで、ポリウレタン系樹脂としては、ポリエステル型、ポリエーテル型、ポリオレフィン型のいずれでも良く、黄変型、無黄変型のいずれをも使用することができ、かかるポリウレタン樹脂として、乳化重合したエマルジョンを使用することができる。

【0016】また、アクリル系樹脂としては、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルなどのモノマー、更に必要によりその他の共重合成分を加えて乳化重合したものなどを使用し得る。

【0017】一方、スチレンーブタジエン系共重合体は、スチレンとブタジエンとを主成分としてこれに必要により他のモノマーを加えて乳化共重合したものなどを使用することができる。

【0018】上記ポリウレタン系樹脂とアクリル系樹脂、スチレンーブタジエン系共重合樹脂との併用割合は、重量比として前者：後者=1：1～5、特に1：1.5～4とすることが好ましい。ポリウレタン系樹脂量が多すぎるとコスト高となって自動車のアンダーコート用塗料として実用性が劣り、一方ポリウレタン系樹脂量が少なすぎると耐チッピング性が低下する。

【0019】本発明の自動車用耐チッピング塗料には、上記成分以外に必要に応じて充填剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、湿潤剤などを配合することができる。

【0020】充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、珪藻土、ゼオライト、炭酸マグネシウム、マイカなどが挙げられるが、充填剤の粒子の形状が平面的であると、水分の蒸発を妨げる傾向があるので、これらの中でも粒子の形状が平面的でない炭酸カルシウム、珪藻土が好ましい。充填剤の平均粒径は1～20μm程度が良い。

【0021】また、充填剤の配合量は樹脂成分100部に対して、50～300部、特に150～250部の範囲が好ましい。50部より配合量が少ないと、適度のチクソ性確保が増粘剤との組み合わせによっても得られなくなると共に、膨れ易くなる場合がある。一方、300部を超えると樹脂が充填剤を十分に潤すことが困難になり、性能の低下で耐チッピング性を満足できなくなると共に、亀裂が発生し易くなる場合がある。

【0022】本発明においては、塗膜の比重を小さくするため、充填剤の一部を中空微粒子とすることが良い。このような中空微粒子として、具体的にガラスバルーン、樹脂バルーン、その他のバルーンを例示することができる。

【0023】ガラスバルーンとしては、平均粒径が40～70μm、比重が0.4前後のものが好ましい。なお、塗料は配管内の圧送やスプレー塗布で80～160

kg/cm²、一般に120kg/cm²を中心に圧力を受けることから、ガラスバルーンとしては、耐圧性が200kg/cm²以上のものがよい。このようなガラスバルーンの市販品として、例えば旭硝子（株）社製のセルスターZ-39（平均粒径40μm、比重0.39、耐圧240kg/cm²）を挙げることができる。

【0024】また、樹脂バルーンとしては、平均粒径が40～70μm、比重が0.04前後のものが好ましい。なお、塗料は120～160℃、標準は140℃程度で焼付されるため、樹脂バルーンはこの範囲でパンクせず、かつ溶融しない程度の耐熱性があるものが良い。そのため、樹脂の材料としては、塩化ビニリデン樹脂、アクリロニトリル樹脂その他の合成樹脂が挙げられるが、耐熱性からアクリロニトリル樹脂が最も望ましい。

【0025】その他のバルーンとしては、例えばシリカバルーン、シラスバルーン、炭素無機中空体などが挙げられる。

【0026】この場合、上述したバルーンの1種を単独で又は2種以上を併用して配合することができる。具体的には耐熱性が良好である一方衝撃に弱いガラスバルーンと耐熱性に欠けるが衝撃に強い樹脂バルーンとをそれぞれ単独で配合したり、併用することができるが、コスト面から比重が低い樹脂バルーン単独配合が良い。

【0027】これらの中空微粒子の配合量は、充填剤の0.5～20重量%、特に0.5～10重量%の範囲が好ましい。0.5%より少ないと塗膜の比重が十分に低下しないと共に、充填剤の総量が少なくなり、コスト高を招き、20%より多いと充填剤の総量が多くなり、性能の低下と亀裂が生じやすくなる。

【0028】消泡剤は、低粘度のエマルジョンやエマルジョン混合物が攪拌によって泡が生じ易いので、泡の発生を少なくすると共に、いたんできた泡を消し易くする目的で配合される。

【0029】増粘剤は、充填剤の分散を助けて沈降を防ぎ、塗料の安定を良くすると共に、適度の粘度に仕上げ、スプレー性とチクソ性の両者のバランスを得たためのもので、例えばメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、たんぱく質、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウムなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を併用して常用量で用いることができる。

【0030】分散剤は、充填剤が水中に分散されるのを助けるためのもので、例えば各種のポリリン酸ソーダ類や界面活性剤などを例示することができ、常用量で用いることができる。

【0031】本発明の自動車用耐チッピング塗料は、上記成分を混合することによって調製することができる。例えば樹脂成分（ラテックス）、充填剤、分散剤、湿潤剤、その他を粗練した後、増粘剤などを加えて分散させ、次いで更に消泡剤などを加えて脱泡し、最後にろ過

して本発明の自動車用耐チッピング塗料を調製することができる。この場合、分散機としては、高速ディスパーが好適であり、粗練り、後の粘度調整も同時にできるため他の機械より生産効率を高くすることができる。

【0032】本発明の自動車用耐チッピング塗料は、自動車のタイヤハウス、床裏、フロントエプロンなどの耐チッピングを必要とする部分への塗料として用いられる。

【0033】この場合、一般的な高圧ポンプを使用して、スプレーガン塗布方法などにより塗装することができる、その塗布量は、乾燥後の塗布物厚みで150～400μm程度とすることができます。

【0034】また、乾燥条件は、例えば室温で10～60分間置いた後、仮焼炉で110℃程度で8～12分間程度乾燥し、次いで120～150℃で20～30分間中塗炉で乾燥し、最後に上塗炉で120～150℃で20～30分間乾燥する条件を採用することができる。

【0035】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0036】【実施例1、2、比較例1～3】表1に示す成分を同表に示す配合量で混合し、下記方法により耐チッピング性を測定した。結果を表1に併記する。

＜耐チッピング性＞電着塗装を施したスチール板上に試料を乾燥後の膜厚が500μmとなるように塗布し、室温で10分間放置した後、予備乾燥を90℃で10分間行い、次いで本焼付を130℃で20分間行った。

【0037】上記焼付試料を塗装面を上にして水平から60°の角度にセットし、この塗膜面に垂直に立てた内径20mmで長さ2mの塩化ビニルパイプの下端を当て、このパイプの上端からパイプ内を通してJISに定められたM-4ナットを落下させ、素地が露出するまでのナットの総重量を測定した。

【0038】

【表1】

配合量(重量部)	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
ポリウレタン系樹脂(1)*	30	30	100	0	0
アクリル系樹脂(2)*	0	70	0	100	0
SBR系ラテックス(3)*	70	0	0	0	100
炭酸カルシウム	200	200	200	200	200
消泡剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
分散剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
増粘剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水	120.0	122.5	110.0	121.5	119.0
耐チッピング性(kg)	145	175	200以上	40	50

* 固形分重畳

(注)

ポリウレタン系樹脂(1)

S-1060, 保土谷化学工業(株)製、固形分51%
アクリル系樹脂(2)

LX-851, 日本ゼオン(株)製、固形分46%

SBR系ラテックス(3)

LX-438, 日本ゼオン(株)製、固形分46%

【0039】表1の結果から、アクリル系樹脂、SBR系ラテックスはそれぞれその単独配合では耐チッピング性が非常に悪いものであったが、これらをポリウレタン系樹脂と併用することにより、アクリル系樹脂、SBR

系ラテックス使用量が多くても、優れた耐チッピング性を与えることが認められた。

【0040】【実施例3～7、比較例4～5】表2に示す成分及び配合量で自動車用耐チッピング塗料を調製し、粘度をスプレー可能な範囲の4～6万cpsにするため必要により水で希釈した。

【0041】この自動車用耐チッピング塗料について上記耐チッピング性試験に供すると共に、乾燥後の塗膜の比重を測定した。結果を表2に併記する。

【0042】

【表2】

配 合 量 (重量部)	実 施 例					比較例	
	3	4	5	6	7	4	5
ポリウレタン系樹脂 (4)*	30	20	40	30	30	—	—
SBR系ラテックス (5)*	70	—	—	70	—	100	—
アクリル系樹脂 (6)*	—	80	60	—	70	—	100
ガラスパルーン (比重0.4, 平均粒径40 μ m)	30	30	30	—	—	30	30
炭酸カルシウム (平均粒径3 μ m)	200	200	200	200	200	200	200
消泡剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
分散剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
増粘剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水	124	125	122	112	115	125	123
乾燥塗膜比重	1.36	1.35	1.36	1.75	1.75	1.34	1.34
耐チッピング性 (kg)	59	50	58	88	95	35	44

* 固形分重量

(注)

ポリウレタン系樹脂 (4)

S-1040, 保土谷化学工業(株)製、固形分53%

SBR系ラテックス (5)

LX-430, 日本ゼオン(株)製、固形分49%

アクリル系樹脂 (6)

LX-854, 日本ゼオン(株)製、固形分45%

【0043】表2の結果よりポリウレタン系樹脂とSBR系ラテックスやアクリル系樹脂とを併用するとほぼ同

じく乾燥塗膜比重において耐チッピング性が顕著に増大

することが認められる。

【0044】【実施例8～11、比較例6、7】表3に示す配合で自動車用耐チッピング塗料を調製し、下記測定方法により損失係数を測定して制振性能を評価した。結果を表3に併記する。

<損失係数>厚さ0.8mmのスチール板に乾燥後の塗布厚が2mmとなるように試料を塗布し、130℃で20分間焼付処理後、測定温度20℃、一端固定法、周波数200Hzで測定した。

【0045】

【表3】

配 合 量 (重量部)	実 施 例					比 較 例	
	8	9	10	11	6	7	
ポリウレタン系樹 (7)	50	50	50	50	—		
アクリル系樹脂 (8)	50	—	50	—	50		
SBR系ラテックス (9)	—	50	—	50	50		
分散剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		ポリ塩化ビニルプラスチカル
増粘剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
消泡剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
炭酸カルシウム	200	200	200	200	200		
水	124	123	124	123	125		
ガラスパルーン (比重0.4, 平均粒径40 μ m)	—	—	30	30	—		
損失係数	0.082	0.079	0.090	0.083	0.062	0.01	

(注)

ポリウレタン系樹脂 (7)
S-1060, 保土谷化学工業(株) 製
アクリル系樹脂 (8)
LX-851, 日本ゼオン(株) 製、固形分46%
SBR系ラテックス (9)
LX-438, 日本ゼオン(株) 製、固形分46%

【0046】表3の結果よりポリウレタン系樹脂とSBR系ラテックスやアクリル系樹脂とを併用すると損失係数が高く、制振性能が良好になることが認められた。

【0047】

【発明の効果】本発明の水性エマルジョン型の自動車用耐チッピング塗料によれば、耐チッピング性が良好で制振性能の良好な塗膜を形成することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶
C 09 D 175/04

識別記号
PHX

F I

技術表示箇所